# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-208747
(43)Date of publication of application : 12.08.1997

(51)Int.Cl. C08L 9/02
C08K 5/14

(21)Application number : 08-037352
(22)Date of filing : 31.01.1996

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(72)Inventor : ODAKAWA YOSHIYUKI
NISHIMURA KOICHI

## (54) RUBBER COMPOSITION AND HEAT-RESISTANT COATING MATERIAL FOR ELECTRIC WIRE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber material having excellent heat-resistance, resistant to hardening and deterioration even by exposing to a high temperature atmosphere over a long time and useful especially as a wire-coating material.
SOLUTION: This rubber composition is produced by compounding an organic peroxide to a rubber component composed of (1) 40-90wt.% (based on the total rubber component) of a nitrile-containing highly saturated copolymer rubber having an iodine value of ≤120 and (2) 10-60wt.% (based on the total rubber component) of a polyacrylate polymer rubber essentially free from carbon-carbon unsaturated bond and derived from 90-100wt.% of ethyl acrylate and 0-10wt.% of a copolymerizable monomer. A wire-coating material is produced by using the rubber composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.06.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－208747

(43)公開日　平成９年(1997)８月12日

| (51)Int.Cl.[6] | 識別記号 | 庁内整理番号 | ＦＩ | | 技術表示箇所 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ｃ０８Ｌ　9/02 | ＫＤＤ | | Ｃ０８Ｌ　9/02 | ＫＤＤ | |
| Ｃ０８Ｋ　5/14 | | | Ｃ０８Ｋ　5/14 | | |

審査請求　未請求　請求項の数２　ＦＤ　（全７頁）

(21)出願番号　特願平8－37352

(22)出願日　平成８年(1996)１月31日

(71)出願人　000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目６番１号

(72)発明者　小田川　義幸
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目２番１号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者　西村　浩一
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目２番１号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74)代理人　弁理士　内田　幸男

(54)【発明の名称】　ゴム組成物および耐熱電線被覆材

(57)【要約】

【課題】　良好な耐熱性を有し、かつ長期間高温に曝しても硬化劣化し難い、特に電線被覆材として有用なゴム材料を提供する。

【解決手段】　（１）ヨウ素価１２０以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム４０～９０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）と、（２）エチルアクリレート９０～１００重量％と共重合可能な単量体０～１０重量％とから得られる実質的に炭素－炭素不飽和結合を含有しないポリアクリル酸エステル系重合体ゴム１０～６０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）とからなるゴム成分に有機過酸化物を配合してなるゴム組成物。この組成物から得られる電線被覆材。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　（１）ヨウ素価１２０以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム４０～９０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）と、（２）エチルアクリレート９０～１００重量％と共重合可能な単量体０～１０重量％とから得られる実質的に炭素－炭素不飽和結合を含有しないポリアクリル酸エステル系重合体ゴム１０～６０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）とからなるゴム成分に有機過酸化物を配合してなるゴム組成物。

【請求項２】　請求項１記載のゴム組成物から得られる耐熱電線被覆材。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、良好な耐熱性を有するゴム組成物およびそのようなゴム組成物から形成される電線被覆材に関し、さらに詳しくは、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとポリアクリル酸エステル系重合体ゴムとのブレンドをゴム成分として含有する良好な耐熱性を有し、かつ熱老化し難いゴム組成物、およびそのようなゴム組成物の架橋物からなる電線被覆材に関する。

【０００２】

【従来の技術】電線被覆材は、通電時の発熱のため長期間厳しい温度環境に曝される。そのため、熱老化によって電線被覆材に亀裂が生じたり、時には絶縁不良ないし絶縁破壊に陥る。さらに、使用環境によっては外部からの加熱を受けることもある。電線被覆材としては天然ゴム、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム（ＳＢＲ）を始め多くのゴムが用いられており、特に耐熱性が要求される電線被覆材としてはフッ素ゴム、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体ゴム（ＥＰＤＭ）およびシリコンゴムなどが用いられている。しかしながら、フッ素ゴムは非常に高価であり、ＥＰＤＭは耐熱温度が比較的低く、また、シリコンゴムは耐熱温度が比較的高い（１５０～２００℃）ものの、強度特性に劣るという難点をもっている。

【０００３】また、不飽和ニトリル－共役ジエン共重合体ゴムの水素化物（ＨＮＢＲ）とアクリルゴム（ＡＲ）とのブレンドは良好な耐熱性を有することが知られている。例えば、特開平２－３４３８号公報には、ＨＮＢＲとアクリルゴムとのブレンドに有機過酸化物およびビスマレイミド化合物を配合してなるゴム組成物が記載されており、このゴム組成物は耐熱性、耐摩耗性、耐屈曲疲労性および耐油性に優るとされている。このゴム組成物に含まれるアクリルゴムは架橋性成分として炭素－炭素不飽和結合を有する架橋性単量体単位を有するものであって、このゴム組成物は、例えば、１５０℃程度の温度に長期間曝すと硬化劣化するため耐熱性が要求される電線被覆材として用いるのは困難である。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、良好な耐熱性を有し、かつ長期間高温に曝しても硬化劣化することなく、良好なゴムとしての特性を維持する耐熱性ゴム材料を与えることのできるゴム組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、長期間高温に曝しても硬化劣化することのないゴム材料からなる耐熱性電線被覆材を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、（１）ヨウ素価１２０以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム４０～９０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）と、（２）エチルアクリレート９０～１００重量％と共重合可能な単量体０～１０重量％とから得られる実質的に炭素－炭素不飽和結合を含有しないポリアクリル酸エステル系重合体ゴム１０～６０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）とからなるゴム成分に有機過酸化物を配合してなるゴム組成物が提供される。

【０００６】さらに、本発明によれば、上記のようなゴム組成物の架橋物からなる耐熱電線被覆材が提供される。

【０００７】

【発明の実施の形態】本発明の耐熱性ゴム組成物は、その基本ゴム成分としてニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとポリアクリル酸エステル系重合体ゴムを含有する。

（ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム）本発明で使用するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、不飽和ニトリル－共役ジエン共重合体または不飽和ニトリル－共役ジエン－共重合可能な単量体の共重合体の共役ジエン部分を水素化してなるものであって、一般に良好な耐熱性、耐オゾン性を有する。この共重合体は、ムーニー粘度が１５～２００、好ましくは３０～１００、ヨウ素価が１２０以下、好ましくは８０以下、より好ましくは１５以下のものである。ムーニー粘度が１５未満では、強度の低い被覆材しか得られず、好ましくない。２００を超えた場合は粘度が増大し、押出成形が困難となる。ヨウ素価が高過ぎるとゴム組成物の耐熱性が劣る。

【０００８】不飽和ニトリル－共役ジエン共重合体中の結合不飽和ニトリル単位の含有量は１０～５０重量％であり、特に１５～４０重量％が好ましい。不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。共役ジエンの具体例としては、１，３－ブタジエン、２，３－ジメチルブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエンなどが挙げられる。

【０００９】所望により、本発明の目的が損なわれない範囲において、不飽和ニトリルと共役ジエンに加えて、さらに不飽和カルボン酸エステルまたはその他の共重合可能な単量体を共重合せしめてもよい。一般に、不飽和カルボン酸エステルその他の単量体の量は通常５０重量％以下、より好ましくは４０重量％以下である。

【００１０】所望により共重合される不飽和カルボン酸

エステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｎ－ペンチルアクリレート、イソノニルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、２－メチル－ペンチルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－ドデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどの炭素数１～１８程度のアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレート；

【００１１】メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート、メトキシエトキシアクリレート、エトキシブトキシアクリレートなどの炭素数２～１２程度のアルコキシアルキル基を有するアクリレート；α－およびβ－シアノエチルアクリレート、α－，β－およびγ－シアノプロピルアクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノヘキシルアクリレート、シアノオクチルアクリレートなどの炭素数２～１２程度のシアノアルキル基を有するアクリレート；

【００１２】２－ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキル基を有するアクリレート；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ－ｎ－ブチル、フマル酸ジ－２－エチルヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジ－ｎ－ブチル、イタコン酸ジ－２－エチルヘキシルなどの不飽和ジカルボン酸モノおよびジアルキルエステル；

【００１３】さらにジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、３－（ジエチルアミノ）－２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２，３－ビス（ジフルオロアミノ）プロピルアクリレートなどのアミノ基含有不飽和カルボン酸エステル系単量体；

【００１４】トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、ヘプタルオロブチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ノナフルオロペンチルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、ヘプタデカフルオロノニルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ノナデカフルオロデシルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレートなどのフルオロアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレート；

【００１５】フルオロベンジルアクリレート、フルオロベンジルメタクリレート、ジフルオロベンジルメタクリレートなどのフッ素置換ベンジルアクリレートおよびメタクリレートなどが挙げられる。

【００１６】上記不飽和ニトリル－共役ジエン共重合体の不飽和ニトリルとしては、アクリロニトリルが好ましく、共役ジエンとしてはブタジエンが好ましく、また、所望により用いる不飽和カルボン酸エステルとしては一般に不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルが挙げられる。

【００１７】また、不飽和カルボン酸エステル以外の共重合可能な単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルピリジンなどのビニル系単量体；ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、１，４－ヘキサジエンなどの非共役ジエン系単量体；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル、ｏ－またはｐ－トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフッ素含有ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸または無水物；さらに、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００１８】不飽和ニトリル－共役ジエン共重合体を水素化する方法はとくに限定されるものではなく、常法に従って水素化することができる。水素化に際し使用される触媒としては、例えば、パラジウム／シリカおよびパラジウム錯体（特開平３－２５２４０５号）などが挙げられる。さらに、特開昭６２－１２５８５８号、特開昭６２－４２９３７号、特開平１－４５４０２号、特開平１－４５４０３号、特開平１－４５４０４号、特開平１－４５４０５号などに記載されているようなロジウムまたはルテニウム化合物を使用することもできる。

【００１９】本発明で使用するニトリル基含有高飽和共重合体ゴムは、不飽和ニトリル－共役ジエン共重合体のラテックスを直接水素化する方法によっても得ることができる。

【００２０】直接水素化する方法としては、パラジウム系触媒を使用する方法（例えば、特開平２－１７８３０５号）、ロジウム系触媒を使用する方法（例えば、特開昭５９－１１５３０３号、特開昭５６－１３３２１９号、米国特許第３，８９８，２０８号）、およびルテニウム系触媒を使用する方法（例えば、特開平６－１８４２２３号、特開平６－１９２３２３号）などが挙げられ

るが、これらに限定されるものではない。具体例としては、例えばパラジウム系触媒を使用する場合は、特開平２－１７８３０５号公報に記載されるようにして、ニトリル基含有不飽和共重合体を溶解または膨潤させる有機溶媒を該共重合体ラテックス中に添加する方法が採られる。この方法によれば、共重合体ラテックス中のニトリル基含有不飽和共重合体が有機溶媒で膨潤し、共重合体中の二重結合に水素化触媒を接近し易くすることができるので、水性エマルジョン状態を保持したままで、水素化反応を効率よく行なうことができる。

【００２１】パラジウム化合物の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、コハク酸、ステアリン酸、オレイン酸、フタル酸、安息香酸などのカルボン酸のパラジウム塩類；塩化パラジウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）パラジウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ジクロロ（ベンゾニトリル）パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラクロロパラジウム（II）酸アンモニウム、ヘキサクロロパラジウム（IV）酸アンモニウムなどのパラジウムの塩素化物；臭化パラジウム；ヨウ化パラジウム；硫酸パラジウム・二水和物；テトラシアノパラジウム（II）酸カリウム・三水和物；などの無機化合物や錯塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。その中でも、カルボン酸のパラジウム塩、ジクロロ（ノルボルナジエン）パラジウム、ヘキサクロロパラジウム酸アンモニウムなどが特に好ましい。

【００２２】（ポリアクリル酸エステル系共重合体ゴム）本発明で使用するポリアクリル酸エステル系重合体ゴムは、エチルアクリレート９０～１００重量％と共重合可能な単量体０～１０重量％とを構成単位とし、実質的に炭素－炭素不飽和結合を含有しない重合体からなる。この重合体ゴムはエチルアクリレートの単独重合体またはエチルアクリレート単位を主要成分として含む共重合体であることが重要であって、エチルアクリレートに代えて他のアルキルアクリレート、アルコキシアクリレートその他の単量体を多量に用いた共重合体では高い耐熱性を有するゴム組成物を得ることはできない。

【００２３】エチルアクリレートの共重合体の場合、高い耐熱性を有し、かつ長期間保持しても硬化劣化をほとんど生じない共重合体を得るために、エチルアクリレートと共重合される単量体はエチルアクリレートとの共重合に関与する炭素－炭素二重結合の他には実質的に炭素－炭素二重結合（ただしベンゼン環を除く）をもたない単量体でなければならず、また、単量体の量も共重合体重量に基づき１０重量％以下でなければならない。共重合単量体の量は好ましくは５重量％以下である。

【００２４】共重合可能な単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルピリジンなどのビニル系単量体；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル、ｏ－またはｐ－トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニル、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフッ素含有ビニル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸または無水物；メチルアクリレート、プロピルアクリレートなどの炭素数８以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート、メトキシメチルアクリレートなどの炭素数８以下のアルコキシ基を有するアルコキシアルキレート；さらに、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００２５】さらに、通常ポリアクリル酸エステル系重合体ゴムの架橋性単量体として使用される単量体を共重合することもできる。但し、そのような単量体としては、エチルアクリレートとの共重合に関与する炭素－炭素二重結合の他に実質的に炭素－炭素二重結合をもたない（ただしベンゼン環を除く）単量体を使用する。使用できる単量体としては、２－クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート、ビニルベンジルクロライド、２－クロロエチルビニルエーテル、クロロメチルビニルケトン、５－クロロメチル－２－ノルボルネンなどの活性塩素含有不飽和単量体、２－クロロエチルビニルエーテルなどの非活性塩素含有不飽和単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和単量体などが挙げられる。その他、カルボキシル基含有不飽和単量体も使用することができる。これらの単量体のなかでも活性塩基含有不飽和単量体が好ましい。一般に、アクリルゴムの架橋用成分としてアクリレートとの共重合に関与する炭素－炭素二重結合の他に炭素－炭素二重結合を有する不飽和化合物（例えば、ブタジエン、２－ブテニルアクリレート、テトラヒドロベンジルアクリレート、アリルアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなど）も用いられているが、このような炭素－炭素不飽和結合を有する不飽和化合物は硬化型劣化を促進するので本発明の耐熱性ゴム組成物には用いることができない。

【００２６】ポリアクリル酸エステル系共重合体ゴムはムーニー粘度$ML_4$が１０～９０であることが望ましい。粘度が低過ぎると被覆材の強度が低下し、また粘度が高過ぎると押出成形性が低下する。

【００２７】（有機過酸化物系架橋剤）本発明で使用する有機過酸化物系架橋剤は、通常のゴムの過酸化物加硫で使用されるものであればよく、特に限定されない。そ

の具体例としては、ジクミルパーオキサイド、ジーｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキシン、α，α′－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼンなどが挙げられる。なかでも、ジーｔ－ブチルパーオキサイドが好ましい。これらの有機過酸化物は、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとポリアクリル酸エステル系重合体ゴムとの合計１００重量部に対し０．５～３０重量部、好ましくは１～２０重量部の範囲で使用される。

【００２８】さらに、架橋助剤を用いることができる。架橋助剤としては通常、有機過酸化物加硫において架橋助剤として使用される不飽和化合物が挙げられる。その例としては、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、Ｎ，Ｎ′－ｍ－フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。なかでも加硫物性からトリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの添加量は、共重合体ゴム１００重量部に対し０．１～１５重量部の範囲である。

【００２９】また、本発明の耐熱性ゴム組成物には、必要に応じて、ゴム分野において使用される通常の他の配合剤、例えば、補強剤（カーボンブラック、シリカ、タルクなど）、充填剤（炭酸カルシウム、クレーなど）、加工助剤、プロセス油、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、加硫助剤、着色助剤などを配合することができる。本発明の耐熱性ゴム組成物の製造方法は特に限定されないが、通常は、押出機やロール、バンバリーミキサーなどの混合機により、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム、ポリアクリル酸エステル系共重合体ゴムおよび有機過酸化物その他の配合剤とを混練・混合することによって該ゴム組成物を製造する。電線被覆材として用いる場合は、常法に従って、加硫機と直結した押出機を用い、ゴム組成物を押出機から押出して電線を被覆するとともに加熱架橋する方法が採られる。

【００３０】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例および参考例中の部および％は特に断りのないかぎり重量基準である。ゴム組成物および原料成分の特性は以下のように測定した。

（１）加硫物性

ＪＩＳ　Ｋ６３０１に従い、表１の配合処方によって調製した未架橋ゴム組成物を１７０℃×２０分の条件で架橋して得られた厚さ２ｍｍのシートを、３号形ダンベルを用いて打ち抜いて試験片を作成し、引張強さ（単位：ｋｇｆ／ｃｍ$^2$）、１００％引張応力（単位：ｋｇｆ／ｃｍ$^2$）、３００％引張応力（単位：ｋｇｆ／ｃｍ$^2$）および伸び（単位：％）を測定した。硬さはＪＩＳスプリング式Ａ形硬さ試験機を用いて測定した。

【００３１】（２）空気熱老化試験

試験片を１５０℃で１６８時間、５０４時間および１００８時間放置後に、ＪＩＳ－Ｋ６３０１に従い、伸び（％）を測定し、熱老化条件放置前の伸び（％）に対する変化率（％）を求めた。変化率がマイナスであることは伸びが低下したことを示す。

【００３２】（３）ムーニー粘度$ML_{1+4}$

ＪＩＳ－Ｋ６３８３に従い、１００℃にて測定した。

（４）加硫性

ＳＲＩＳ　３１０２に従い、キュラストメーターを用いて１７０℃におけるスコーチ時間（ｔ′１０およびｔ′９０）（単位：分）および最大トルク（Ｖｍａｘ）（単位：ｋｇｆ・ｃｍ）を測定した。

【００３３】実施例１～３、比較例１～３

下記に示すニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとポリアクリル酸エステル共重合体ゴムを用いて、このゴムに表１に示す各種配合剤を配合し、５０℃にて混練して加硫性ゴム組成物を調製し、その加硫性、ムーニー粘度、加硫物性および熱老化条件放置後の伸びの変化率を測定した。測定結果を表１に示す。

（Ａ）ＨＮＢＲ：アクリロニトリルーブタジエン共重合体の水素化物

結合アクリロニトリル含有量３６％、固有粘度４、ムーニー粘度６５、ヨウ素価４

【００３４】（Ｂ－１）ＡＲ１：エチルアクリレート（９８％）－ビニルクロロアセテート（２％）共重合体ゴム、ムーニー粘度５０

（Ｂ－２）ＡＲ２：エチルアクリレート（９５％）－アクリロニトリル（２％）－アリルグリシジルエーテル（３％）共重合体ゴム、ムーニー粘度５５

（Ｂ－３）ＡＲ３：エチルアクリレート（２０％）－ブチルアクリレート（７８％）－ビニルベンジルクロライド（２％）共重合体ゴム、ムーニー粘度５０

（Ｂ－４）ＡＲ４：エチルアクリレート（９８％）－エチリデンノルボルネン（２％）共重合体ゴム、ムーニー粘度５３

【００３５】

【表１】

| | 実施例 | | | 比較例 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| **配合組成（重量部）** | | | | | | |
| HNBR | 70 | 70 | 60 | 70 | 70 | 100 |
| AR 1 | 30 | － | 40 | － | － | － |
| AR 2 | － | 30 | － | － | － | － |
| AR 3 | － | － | － | 30 | － | － |
| AR 4 | － | － | － | － | 30 | － |
| ｶｰﾌﾟﾚｯｸｽ 1120 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ｸﾞﾚｯｸﾞ G-8205 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ﾅｳｶﾞｰﾄﾞ#445 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| ﾉｸﾗｯｸ MBZ | － | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Vul-Cup 40KE | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 7.0 |
| **配合物特性** | | | | | | |
| ﾑｰﾆｰ粘度 ML1+4 | 100.8 | 118.9 | 98.4 | 106.5 | 118.9 | 111.8 |
| 最大ﾄﾙｸ(Vmax) (kgf cm) | 17.6 | 19.0 | 13.0 | 16.3 | 17.0 | 26.4 |
| ｽｺｰﾁ時間 t'10(分) | 2.0 | 2.3 | 2.1 | 2.6 | 2.1 | 2.2 |
| ｽｺｰﾁ時間 t'90 | 14.8 | 19.2 | 11.5 | 20.6 | 17.7 | 17.8 |
| **加硫物特性** | | | | | | |
| 引張強さ($kgf/cm^2$) | 145 | 142 | 124 | 121 | 127 | 272 |
| 伸び(%) | 640 | 670 | 700 | 710 | 640 | 620 |
| 100%引張応力 ($kgf/cm^2$) | 18 | 25 | 15 | 19 | 22 | 22 |
| 300%引張応力 ($kgf/cm^2$) | 31 | 50 | 21 | 35 | 41 | 65 |
| 硬さ(JIS-A) | 76 | 78 | 73 | 70 | 74 | 75 |
| **空気熱老化試験** | | | | | | |
| 伸び変化率 | | | | | | |
| 168hr(%) | -23 | -20 | -10 | -30 | -27 | -39 |
| 504hr(%) | -22 | -27 | -14 | -51 | -44 | -52 |
| 1008hr(%) | -13 | -30 | -26 | -66 | -59 | -60 |

【００３６】注：＊１　カープレックス　１１２０：シリカ
＊２　グレッグ　Ｇ－８　２０５：脂肪酸金属塩（滑剤）
＊３　ナウガード　＃４４５：置換ジフェニルアミン
＊４　ノクラック　ＭＢＺ：２－メルカプトベンゾイミダゾール亜鉛塩
＊５　Ｖｕｌ－Ｃｕｐ　４０ＫＥ：α，α′－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン４０％品

【００３６】

【発明の効果】エチルアクリレート単位を主成分とし、所望により実質的に炭素－炭素不飽和結合を含有しない単量体単位を含むポリアクリル酸エステル系重合体ゴムとニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとを基本ゴム成分とし、有機過酸化物を含む本発明のゴム組成物は、良好な耐熱性を有し、しかも、長期間高温に曝しても硬化劣化することなく、良好なゴムとしての特性を維持する。単量体単位として、炭素－炭素二重結合を有するものを用いた場合（比較例２）やエチルアクリレート単位以外のアルキルアクリレート単位を主成分とするポリアクリル酸エステル系重合体ゴムを用いた場合（比較例１）では熱老化が顕著である。

【００３７】従って、本発明のゴム組成物は、電線被覆材；耐熱性シール、ガスケット、オイル用ホースなどの自動車部品；ＩＣ基盤クッション材などのＯＡ機器用部品などに使用することができ、特に長期間高温に曝される電線被覆材として有用である。

【００３８】

【発明の好ましい実施態様】本発明のゴム組成物、すなわち、（１）ヨウ素価１２０以下のニトリル基含有高飽和共重合体ゴム４０～９０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）と、（２）エチルアクリレート単位９０～１００重量％と実質的に炭素－炭素不飽和結合を含有しない架橋性単量体単位０～１０重量％とを構成単位とするポリアクリル酸エステル系重合体ゴム１０～６０重量％（ゴム成分の合計量に基づく）とからなるゴム成分に有機過酸化物を配合してなるゴム組成物の好ましい実施態様をまとめると以下のとおりである。

【００３９】（１）ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのムーニー粘度が１５～２００、より好ましくは３０～１００である。

（２）ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムのヨウ素価が８０以下、より好ましくは１５以下である。

（３）ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムの結合不飽和ニトリル単位含有量が１０～５０重量％、より好ましくは１５～４０重量％である。

【００４０】（４）ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが不飽和ニトリル－共役ジエン共重合体の水素化物または不飽和ニトリル－共役ジエン－共重合可能な他の単量体の共重合体の水素化物である。

（５）ニトリル基含有高飽和共重合体ゴムが、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体の共役ジエン部分を水素化したものである。

【００４１】（６）ポリアクリル酸エステル系重合体ゴ

ムがエチルアクリレート単位９５～１００重量％と共重合可能な単量体単位０～５重量％とを構成単位とする。

（７）ポリアクリル酸エステル系重合体ゴムがムーニー粘度$ML_4$１０～９０を有する。

（８）有機過酸化物の量はニトリル基含有高飽和共重合体ゴムとポリアクリル酸エステル系重合体ゴムとの合計１００重量部に対し０．５～３０重量部、より好ましくは１～２０重量部である。